



TITLE:

The Crystal Structure of Antlerite, $\text{Cu}_3 (\text{SO}_4) (\text{OH})_4$ (Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Araki, Takaharu

CITATION:

Araki, Takaharu. The Crystal Structure of Antlerite, $\text{Cu}_3 (\text{SO}_4) (\text{OH})_4$. 京都大学, 1961, 理学博士

ISSUE DATE:

1961-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210762>

RIGHT:

氏名	荒 木 孝 治 あら き たか はる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 28 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科地質学鉱物学専攻
学位論文題目	The Crystal Structure of Antlerite, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ (アントレライトの結晶構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 伊 藤 貞 市 教 授 田 中 憲 三 教 授 松 下 進

論 文 内 容 の 要 旨

二次元ワイゼンベルグ X 線写真のデータを基にしてこの鉱物の結晶構造の決定を行なったものである。

最初の一步は各方向の投影面のうち種々の考察から原子のその面についての投影が重畳しない方向を選択し、そのパターン合成 P(UV) を計算し、その解析から重原子 Cu の座標値を求めた。この座標値から F(hko) に対する Cu 原子の寄与を知り、実測の構造因子と比較して F(hko) の+または-の符号を決定することが出来た。これらの $\pm F(hko)$ 値を用いて二次元フーリエ合成 $\rho(xy)$ を試み、原子の座標の近似値を得、これを繰り返すことによって、正確度を高め、ついて xy-座標の最終値に到達したのである。さらに z-座標値については同様の操作によって得た二次元フーリエ合成 $\rho(xz)$ および $\rho(yz)$ から決定された。

決定された本鉱物の構造には配位の異なった二種の銅原子が存在することがわかった。その一は Cu-OH 距離 1.91-2.01Å の 4 個の OH をほぼ平面上に持ち、Cu-OH 2.36Å, Cu-O 2.49Å の距離にこの平面の上下に O および OH が位置するもので、あわせて一種の歪んだ八面体配位を持つ、他は 3 個の OH と 1 個の O を 1.94-1.99Å の距離に同様、平面的に持つが残りの 2 個の O 原子は 2.34Å の距離にあつて、これとともに歪んだ八面体配位となっている。そしてこれらの八面体は Cu-O および CuOH の連結によって C 軸方向に延びている。

このような Cu 原子の配位は Cu を含む化合物に典型的なもので同じような平面的四配位は孔雀石 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ および藍銅鉱 $\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2$ に既に見出されているがこれにさらにハロゲン鉱物、たとえば atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ にもこの例がある。

参考論文 I は黄鉛鉱, PbMoO_4 , 参考論文 II は Linarite, $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$ を主論文に用いられたと同じ方法を用いてそれぞれ結晶構造を決定したものである。これらの鉱物はいずれも重原子を含み、著者の含重原子鉱物結晶構造研究の一環をなすものである。

論文審査の結果の要旨

主論文は著者が数年来行なっている含重原子鉱物の結晶構造の研究の一つであって Cu を含む硫酸塩鉱物 Antlerite を扱っている。

元来重原子を含む化合物の結晶構造を決定することは種々の困難がある。重原子そのものの位置はその強い反射能のため比較的容易に決定されるのであるがその遮蔽のため軽原子群特に O あるいは OH の正確な位置決定はほとんど不可能に近い場合が多い、従来は重原子の既知の配位から、可能性のある位置を推定し、それを基とした計算から最終の結論に達するという方法が採用されていたことが多い。

著者はそのような方法を排し、純粹にパターン解析およびフーリエ解析を繰り返すことによって近似を高め、ついで最終的に到達したのである。

到達した構造は Cu の配位につき従来知られた知識と完全に一致し、原子間距離においても良好な数値を得ている。

参考論文 I および II も含重原子鉱物の結晶構造の研究に主論文と同様の方法で成功したものである。

要するに、著者荒木孝治は鉱物学特に含重原子鉱物結晶構造の研究において、客観的方法を用いて良好な結果を得ることに成功し、これまで他の種々の方法で得られた知識のうち正しいものを再認し、誤れるものを排除したのであって鉱物学、結晶学に寄与するところ大きい。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。

〔主論文公表誌〕

Minerological Journal, Vol. 3 (1961), No. 4

〔参考論文〕

1. The Crystal Structure of Wulfenite, PbMoO_4

(黄鉛鉱の結晶構造)

公表誌 Memoirs of the College of Science, University of Kyoto, Series B, Vol. 24 (1957), No. 2

2. The Crystal Structure of Linarite, $\text{PbCu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$

(青鉛鉱の結晶構造)

公表誌 Memoirs of the College of Science, University of Kyoto, Series B, Vol. 25 (1958), No. 2